Zur Selbstreinigung natürlicher Wässer.

Von **Friedrich Emich.**

(Aus dem Laboratorium des Prof. R. Maly in Graz.)

Es ist eine bekannte Thatsache, dass Flüsse, denen Abwässer des menschlichen Haushaltes oder Fabriks- und Canalwässer zugeführt werden, nach längerem Laufe eine mehr oder weniger vollständige Reinigung in dem Sinne erfahren, dass sie namentlich ärmer an den sogenannten „organischen Substanzen" werden, also ärmer an jenen Bestandtheilen, welche man in den zu Genusszwecken bestimmten Wässern vor Allem ausgeschlossen sehen will. Bei der chemischen Analyse zeigt sich jene Abnahme durch die Verminderung der Oxydirbarkeit mittelst Chamäleon- oder alkalischer Silberlösung.

Von den hierüber gemachten Beobachtungen und Berichten anderer Autoren sei folgendes hervorgehoben.

Im „Handbuch der Hygiene und der Gewerbekrankheiten" von Pettenkofer und Ziemssen führt Wolffhügel als „schlagendes Beispiel" an, dass die Wupper trotz der enormen Verunreinigungen, welche ihr in Elberfeld durch Fabrikswässer zugeführt werden, schon nach einem Laufe von wenigen Meilen so rein sei, dass sie mit Vorliebe zur Türkischrothfärberei verwendet werde.

Die Seine, welche unterhalb Paris nach Einmündung der Schwemmkanäle in colossalem Masse verunreinigt erscheint, lässt bei Meulan sowohl durch den Augenschein, als durch die chemische Analyse von solchen Beimengungen nichts mehr erkennen. [1]

[1] Aus „Die Reinigung der Seine", angeführt in Pettenkofer, Canalisation und Abfuhr, p. 199 ff.

Das Blackston-Flusswasser soll während eines Laufes von 20 (engl.) Meilen den grössten Theil seiner Canalwasser-Verunreinigungen verlieren; sein Gehalt an organischen Stoffen hat dabei bedeutend abgenommen, welche Abnahme sich aus der Verdünnung durch die Zuflüsse allein nicht erklären lässt, da sonst auch eine proportionale Abnahme des Chlorgehaltes hätte eintreten müssen, was nicht der Fall war.[1]

Nach Hulwa[2] hat das Oderwasser bei Dyhernfurth (32 Kilometer unterhalb Breslau) durch die Selbstreinigung einen derartigen Grad von Reinheit erfahren, dass der Einfluss der Breslauer Canalwässer weder chemisch noch mikroskopisch nachzuweisen ist. Die Beschaffenheit des Flusses sei an dieser Stelle wieder jener oberhalb Breslau gleich.

Die Frage von der Selbstreinigung der Flüsse hat namentlich in England, wo ihnen oft ungeheure Mengen von Abfällen der verschiedensten Art zugeführt werden, frühzeitig reges Interesse erweckt; dort hat man auch zuerst versucht, diese wichtige Naturerscheinung im Kleinen zu studieren.

Letheby liess ein Gemisch von 1 Pint Londoner Canalwasser mit 20 Pint gewöhnlichem Wasser aus einer Höhe von 5·2 Meter in $5^1/_2$ Minuten herabfliessen und erhielt nach fünfzigmaliger Wiederholung dieser Operation ein Wasser, welches zur Oxydation der organischen Substanzen (wahrscheinlich mit Chamäleonlösung?) weniger als ein Viertel derjenigen Sauerstoffmenge brauchte, welche vor Beginn des Versuches erforderlich war.[3] Daraus wurde der Schluss gezogen, dass in einem Flusse während eines Laufes von etwa 12 (engl.) Meilen sämmtliche organische Substanz oxydirt werden könnte. Die Selbst-

---

[1] Nichols 7. Bericht des Gesundheitsamtes von Massachusetts; ref. in Brunner u. Emmerich, Die chemischen Veränderungen des Isarwassers während seines Laufes durch München; Zeitschr. f. Biologie, **14**, 270.

[2] Beiträge zur Schwemmcanalisation und Wasserversorgung der Stadt Breslau; Ergänzungshefte zum Centralblatt für allgemeine Gesundheitspflege, herausgegeben von Finkelnburg, Lent und Wolffberg. I. Band, II. Heft.

[3] W. Rippl, Das englische Wasserversorgungssystem. Vortrag, gehalten in der österr. Gesellschaft f. Gesundheitspflege am 22. April 1882.

reinigung wäre demzufolge ein ausserordentlich schnell verlaufender Process.

Ganz anders hat sich Brodie[1] über diese Frage geäussert. Der gewöhnliche Sauerstoff übe keine schnell oxydirende Wirkungen auf die organischen Substanzen aus, wir müssten sie zur vollkommenen Zerstörung mit den kräftigsten chemischen Agentien behandeln, und der Gedanke, dass man ihrer Herr werden könne, indem man sie in wässeriger Lösung kurze Zeit der Luft aussetzt, sei thöricht!

Dies haben auch die eingehenden Versuche von Frankland[2] bestätigt, welcher u. A. wie Letheby Londoner Sielwasser und reines Wasser mischte, und diese Flüssigkeit, die nun in 100.000 Theilen 0·264 organischen Kohlenstoff enthielt, mittelst eines Hebers in dünnem, 1 Meter langem Strahle von einem Gefässe in ein anderes fliessen liess. Das so behandelte Wasser enthielt dann nach

96 Stunden noch 0·250 org. C
und nach 192 „ „ 0·200 „

Aus diesen und ähnlichen Versuchen folgerte Frankland, dass durch innige Berührung von mit organischen Substanzen verunreinigten Wässern eine Oxydation wohl stattfinde, dass dieser Vorgang aber — im Gegensatz zu Letheby's Angaben — verhältnissmässig sehr viel Zeit erfordere.

Frankland hat ferner das Themsewasser an verschiedenen Stellen untersucht und berechnet, dass dasselbe erst nach einem mindestens 20 (deutschen) Meilen langem Laufe seine ursprüngliche Reinheit wieder erlangen könnte.

Von Interesse sind auch die Mittheilungen Rippl's[3] über das Wasserversorgungssystem vieler englischer Städte; dasselbe besteht darin, dass man in einem geeigneten Thale durch Anlage eines Querdammes sämmtliche Wasserläufe in dem so erhaltenen grossen Reservoir sammelt und nun erst das Wasser durch Canal- und Rohrleitungen dem Verbrauchsorte zuführt. In diesen grossen Behältern setzen sich die trübenden Theilchen ab, und von den

---

[1] Brunner u. Emmerich l. c.

[2] Frankland, Über Trinkwasser; A. W. Hofmann's Bericht über die Entwicklung der chem. Industrie. 1875.

[3] Rippl l. c.

organischen Substanzen nimmt man an, dass sie durch die lang dauernde Einwirkung der Luft vollständig oxydirt werden. Solches Wasser ist meist vollkommen klar und entspricht fast immer allen Anforderungen, die man in hygienischer Hinsicht an ein gutes Trinkwasser stellt.

Emmerich[1] hält die Bewegung der Luft und des Wassers für die grossartigsten Reinigungsverfahren der Natur. Der Sauerstoffgehalt des Isarwassers (im Stadtbache) nimmt unmittelbar hinter der Einmündung des Münchner Sielwassers eine halbe Stunde lang ab, dann aber fängt er plötzlich an zuzunehmen, und bei der Einmündung des Baches in den Hauptstrom (2 Stunden unterhalb München) hat er seine frühere Höhe erreicht.

Die Selbstreinigung wird, abgesehen von den Klärungsvorgängen, häufig für eine directe, rein chemische Oxydationserscheinung (Aëration) erklärt, oder wenigstens scheinbar stillschweigend angenommen; seltener findet man die Meinung ausgesprochen, dass diese Vorgänge nur, oder hauptsächlich unter Mitwirkung von Organismen zu stande kommen. So spricht Frankland von „der Oxydation der organischen Substanz unter dem Einflusse von Licht und Luft“, Wolffhügel von „Oxydationsvorgängen“, Rippl von „der oxydirenden Wirkung der Luft“. Auch Hulwa, welcher an Oderwasser, das er in lose verschlossenen Flaschen hatte stehen lassen, nach längerer Zeit eine beträchtliche Abnahme der Oxydirbarkeit beobachtete, sagt, dass diese Erscheinung „nach den bisherigen Erfahrungen der Chemie nicht anders als durch eine langsame, aber beständig wirkende Oxydation durch den Sauerstoff der Luft erklärt werden kann“, fügt aber später hinzu, dass bei der Selbstreinigung im Grossen wahrscheinlich auch das niedere und höhere vegetabilische und animalische Leben von Bedeutung sein könnte.[2]

Endlich gab Virchow in der 10. Versammlung des Deutschen Vereines für öffentliche Gesundheitspflege der Überzeugung

---

[1] Bericht über die 10. Versammlung d. Deutschen Vereines f. öffentl. Gesundheitspflege zu Berlin, p. 64.

[2] Hulwa's Abhandlung (cit. p. 2) wurde mir erst unmittelbar vor Abschluss meiner Arbeit zugänglich.

Ausdruck, dass die Oxydation der organischen Substanzen in den Flussläufen durch Vermittlung von Organismen stattfinde.

Da die wichtige Frage, ob von den beiden Ansichten über das Wesen der Selbstreinigung die eine oder die andere oder beide richtig seien, durch Laboratoriumsversuche noch nicht entschieden zu sein schien — ich konnte wenigstens in der mir zugänglichen Literatur eine Angabe hierüber nicht finden — so habe ich es auf Veranlassung von Herrn Prof. Maly unternommen, einige Versuchsreihen anzustellen, welche in dieser Angelegenheit zur Aufklärung beitragen mussten.

Die Art, wie diese Untersuchungen anzustellen seien, ergibt sich hier von selbst: besteht die Selbstreinigung in einer einfachen, rein chemischen Oxydation, so muss durch eine möglichst intensive Einwirkung der Luft, also durch Schütteln von an organischen Verunreinigungen reichem Wasser mit Luft, eine schnellere Abnahme der Oxydirbarkeit[1] erzielt werden können, als durch blosses Stehenlassen des Wassers an der Luft, ja die Abnahme der organischen Substanz müsste auch eintreten, wenn man alle Organismen im Wasser tödtete und nur keimfreier Luft den Zutritt gestattete. Ist die Selbstreinigung hingegen ein biologischer Prozess, so muss im letzteren Falle das Wasser unverändert bleiben.

Die Versuche betrafen daher:

1. die Einwirkung gewöhnlicher Luft auf an „organischen Substanzen" reiche Wässer und

2. die Einwirkung keimfreier Luft auf sterilisirtes Wasser.

Nebenbei wurde auch der Einfluss von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd auf derlei Wässer geprüft, um zu erfahren, ob diese beiden, sonst so energisch wirkenden Agentien im Stande sind, bei der Selbstreinigung eine nennenswerthe Rolle zu spielen.

Als Versuchsobject diente in mehreren Fällen aus einem Bassin des hiesigen botanischen Gartens geschöpftes Wasser, welches durch Abfälle animalischer, hauptsächlich aber vegetabilischer Natur verunreinigt war, denn das Bassin enthält Wasserpflanzen und kleine Fische. In einem anderen Falle wurde das

[1] Dieselbe gilt uns ja als Mass für die im Wasser enthaltenen „organischen Substanzen".

Wasser eines grösseren Fischteiches (Hilmteich), endlich auch künstlich mittelst Cloakenflüssigkeit verunreinigtes Wasser benützt.

Im folgenden sind die wichtigsten meiner Versuche beschrieben; die daraus gezogenen Folgerungen sollen am Schlusse der Arbeit angeführt werden. Jene werden nicht in der Reihenfolge vorgeführt, wie sie angestellt wurden, sondern sind der bessern Übersicht halber so geordnet, dass die mit verschiedenen Wässern (zu verschiedenen Zeiten) gemachten gleichartigen Versuche zusammengefasst erscheinen.

I. Verhalten der Wässer beim Stehenlassen an der Luft.

Um die Veränderungen kennen zu lernen, welche der Luft frei exponirte Wässer erleiden, wurden Proben derselben in grossen, halb gefüllten, lose verschlossenen Flaschen theils im directen Sonnenlicht, theils im zerstreuten Tageslicht bei Zimmertemperatur stehen gelassen, nachdem jedes Wasser vorher auf seine Oxydirbarkeit,[1] einige Wässer aber auch auf den Gehalt von Ammoniak, Salpeter- und salpetriger Säure geprüft worden waren. Schon nach mehreren Tagen zeigte die Oxydirbarkeit unserer Wässer eine nennenswerthe Abnahme; nach Wochen und Monaten aber wurde beim Titriren nur mehr die Hälfte, ja selbst ein Viertel (und weniger) von der Anfangs erforderlichen Chamäleonmenge gebraucht.

---

[1] Dieselbe wurde stets nach dem Verfahren von Kubel bestimmt. Zur Erzielung möglichst gleichwerthiger Resultate wurden 100 CC. Wasser unter Zusatz von 5 CC. verd. H_2SO_4(1:3) und 10—15 CC. Chamäleonlösung (1 CC. 0·63 Mgr. $C_2H_2O_4 . 2H_2O$ entsprechend) 5 Minuten lang gekocht, dann ebensolange auf dem Drathnetze abkühlen gelassen, $^1/_{100}$ Norm. Oxalsäure zugesetzt und endlich nach dem vollständigen Klarwerden wieder Chamäleonlösung zutropfen gelassen. Meist wurden wenigstens zwei solche Versuche gemacht, welche auf 0·1—0·2 CC. übereinstimmten; mitunter waren die Differenzen auch grösser. In allen Fällen sind natürlich die Mittelzahlen angegeben. Wenn diese Methode, die organ. Substanzen zu bestimmen, auch durchaus nicht gestattet, auf die absolute Menge derselben zu schliessen, so war ihre Anwendung doch hier, wo es sich immer nur um die Zu- oder Abnahme der in einem und demselben Wasser enthaltenen organ. Materie handelte, gewiss zulässig.

a) Filtrirtes Wasser vom Gartenbassin.

1. Probe, geschöpft am 21. November 1883.

Farbe: gelblich braun, Geruch: unangenehm, faulig.

Oxydirbarkeit: 100 CC. Wasser erforderten 11·6 CC. $^1/_{100}$ Norm. Chamäleonlösung (1 CC. derselben entsprach 0·63 Mgr. kryst. Oxals.).

Nach ein Paar Tagen war das Wasser trüb und gelblich und hatte rostbraune Flocken (welche unter dem Mikroskop als Fäden erschienen) abgesetzt. Bei längerem Stehen nahm diese Vegetation fortwährend zu, das Wasser wurde reiner und klarer, und war nach etwa 90 Tagen von reinem Trinkwasser kaum oder nicht zu unterscheiden.

An obiger Chamäleonlösung wurden für 100 CC. Wasser verbraucht:

nach	0,	1,	2,	3,	6,	10,	14,	90,	120 Tagen
	11.6,	10·6,	10·3,	8·8,	8·5,	7·6,	6·2,	4·1,	2·4 CC.

2. Probe, geschöpft am 15. December 1883.

Geruch und Farbe wie oben, aber nicht so intensiv.

Oxydirbarkeit: 100 CC. Wasser verbrauchten 6·6 CC. Chamäleonlösung.

Beim Stehenlassen nahm die Oxydirbarkeit ebenfalls ab; sie entsprach für 100 CC. Wasser nach

0,	3,	5,	12,	30,	75 Tagen
6·6,	6·6,	5·7,	5·4,	3·7,	2·7 CC. Cham.-Lösung.

Auch diesmal war das Wasser vollkommen klar geworden, am Boden hatten sich reichlich Algen etc. abgesetzt.

3. Probe, geschöpft am 20. December 1883.

Geruch und Farbe wie oben.

Oxydirbarkeit: 100 CC. Wasser entsprachen 9·1 CC. Chamäleonlösung.

Die Abnahme der gelösten organischen Substanzen beim Stehenlassen zeigt folgende Reihe: 100 CC. Wasser verbrauchten

nach	0,	2,	4,	13,	60,	120 Tagen
	9·1,	8·7,	9·3[1],	6·7,	3·6,	3·4 CC. Cham. Lösung.

[1] Über den Grund dieser Zunahme s. d. folgende Versuchsreihe.

b) Filtrirtes Hilmteichwasser.

Geschöpft am 20. April 1884; trüb; von unangenehmem Geruch.

Um ein möglichst klares Bild von den bei der spontanen Reinigung eintretenden Veränderungen zu gewinnen, wurde ausser der Oxydirbarkeit auch der Gehalt an Ammoniak (colorimetrisch mittelst Nessler's Reagens) an Salpetersäure (als NO nach Tiemann) und an salpetriger Säure (mittelst *m*-Phenylendiamin) zu Beginn und am Ende des Versuches bestimmt.

100 CC. Wasser brauchten 12·0 CC. Chamäleonlösung.

100.000 Theile Wasser enthielten 0·5 Theile NH_3.

Salpeter- und salpetrige Säure waren kaum nachweisbar.

Nach mehrwöchentlichem Stehen nahm die Oxydirbarkeit zuerst ab (am 2. Mai 9·4 CC., am 29. Mai 6·8 CC. Cham.-Lsg.), dann aber rapid zu und entsprach am 26. Juni circa 38 CC. Chamäleonlösung pro 100 CC. Wasser. (Gut übereinstimmende Zahlen waren nicht zu erhalten). Der Grund dieser auffallenden Erscheinung war die Gegenwart von viel salpetriger Säure, denn das Wasser reducirte nun schon in der Kälte Chamäleon und gab auch starke *m*-Diamidobenzol- und Jodkaliumstärke-Reaction. Jenen 38 CC. Chamäleonlösung entsprächen 7·2 Theile N_2O_3 in 100.000 Theilen Wasser; durch Bestimmung als NO wurden 6·1 Theile gefunden.[1] Am 29. October war die salpeterige Säure verschwunden, die Oxydirbarkeit auf 2·7 CC. Chamäleonlösung pro 100 CC. Wasser gesunken, der Gehalt an Salpetersäure auf 20·2 Theile N_2O_5 in 100.000 Theilen gestiegen, Ammoniak dagegen nicht mehr nachweisbar.

c) Mit Cloakenflüssigkeit verunreinigtes Wasser.

Wasserleitungswasser, welches mit etwas filtrirter Cloakenflüssigkeit vermischt worden war, liess äusserlich weder durch

[1] Eine solche Zunahme der Oxydirbarkeit (von 0·043 Mgr. O auf 0·327 Mgr. O) beobachtete auch Schottler an einem 3 Wochen lang gestandenem Wasser und erklärte dieselbe für eine Zunahme der organ. Substanz; (Fresenius, Z. f. anal. Ch. **16**, 359) vermutlich war auch damals N_2O_3-Bildung eingetreten.

den Geruch, noch durch das Aussehen eine Verunreinigung erkennen.

Oxydirbarkeit: 100 CC. Wasser brauchten 12·8 CC. Chamäleonlösung.

Ammoniak: 0·7 Theile in 100.000 Theilen.

Salpetersäure: 0·1 in 100.000 Theilen; sehr schwache Brucinreaction.

Salpeterige Säure: kaum nachweisbar.

Beim Stehenlassen an der Luft verhielt sich dieses Wasser wie das vorige, denn nach $2^1/_2$ Monaten hatte sich wieder viel salpetrige Säure gebildet (Gef. durch Bestimmung als NO und bloss auf N_2O_3 berechnet: 7·5 Theile N_2O_3 in 100.000 Theilen Wasser; durch Titriren mit kalter Chamäleonlösung: 6·8 Theile). Dieselbe verschwand allmälig, und nach weiteren 2 Monaten war der Chamäleonverbrauch auf 6·2 CC. pro 100 CC. Wasser gefallen, der Gehalt an Salpetersäure auf 10 Theile in 100.000 Theilen gestiegen, Ammoniak dagegen nicht mehr nachweisbar. Das Wasser war natürlich klar, doch zeigte sich an der Oberfläche eine dünne weisse Haut, und am Boden hatten sich ebensolche Flocken abgesetzt.

Diese Versuche zeigen zunächst, dass sich die Selbstreinigung frei fliessender oder stehender Gewässer recht gut im Kleinen nachahmen lässt, wenngleich sich hiebei manche Unterschiede zeigen, zu denen namentlich das starke Auftreten der Salpetersäure bei den im Laboratorium gestandenen Wässern gerechnet werden muss. Darauf hat auch Hulwa in seiner mehrfach erwähnten Schrift hingewiesen. Das geringere Auftreten der Nitrate in Flussläufen erscheint übrigens sehr erklärlich, wenn man bedenkt, welch wichtiges Nahrungsmittel dieselben für die an den Ufern lebenden Pflanzen abgeben müssen.

Wir ersehen ferner dass (in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Frankland's Forschungen) das Verschwinden, richtiger die Abnahme der organischen Substanz sehr langsam vor sich geht. Auch bemerkt man einen Unterschied zwischen dem vorzugsweise durch vegetabilische, humusartige Substanzen verunreinigten Wasser (Versuche *a)* 1, 2, 3) gegenüber den (stickstoffreiche) Bestandtheile animalischer Abstammung ent-

haltenden Wässern (Versuche *b)* und *c)*), indem bei den Letzteren unter den Zersetzungsproducten immer viel Salpetersäure auftritt, die in einem vorhergehenden Stadium als salpetrige Säure vorhanden ist.

Sollen diese Processe — wie oben bemerkt — eine rein chemische Oxydationswirkung des Luftsauerstoffes sein, so muss durch möglichste Vergrösserung der Berührungsfläche von Luft und Wasser auch offenbar eine raschere Selbstreinigung zustande kommen. Darüber geben die folgenden Versuche Aufschluss.

II. Verhalten der Wässer beim Schütteln mit Luft.

Durch kräftiges Schütteln von Wasser mit atmosphärischer Luft kann man den oben ausgesprochenen Zweck am sichersten erreichen, denn bei dieser Operation tritt die Luft in unzählbaren kleinen Bläschen ins Wasser, dieses in Form der feinsten Tröpfchen in jene; die sich immer erneuernde Berührungsfläche wird ins Unberechenbare vergrössert. Um das Schütteln durch längere Zeit mit gehöriger Intensität fortsetzen zu können, wurde zu diesem Zwecke ein von einem Schmid'schen Wassermotor betriebener Schwarzenbach'scher Schüttelapparat,[1] welcher 150—200 Touren per Minute machte und täglich circa 6 Stunden im Gange war, verwendet. Das Wasser kam in sorgfältig gereinigte Zweiliterflaschen, welche halb gefüllt wurden. Nach je einem Schütteltage wurde frische Luft eingesaugt.

Die so geschüttelten Wässer veränderten sich mit Bezug auf ihre Oxydirbarkeit merkwürdiger Weise kaum so stark als die der freien Luft ausgesetzten; es war also die Luft auch bei dieser intensiven Einwirkung nicht im Stande, die organischen Substanzen schneller zu verändern, als unter gewöhnlichen Umständen, wo ihr das Wasser eine verhältnissmässig nur kleine Oberfläche darbietet.

Vom 15. Tage an wurden die Proben wie in der Reihe I nur mehr stehen gelassen, nachdem von einem längeren Schütteln nach dem oben Gesagten kein Erfolg zu erwarten war.

---

[1] Fresenius, Z. f. anal. Ch. 18, 531.

Der Versuch wurde mit dem unter I *a)* verwendeten

Wasser vom Gartenbassin (1. Probe)

ausgeführt. Bei den von Zeit zu Zeit angestellten Titrirversuchen mit Chamäleonlösung wurden die folgenden Zahlen notirt, welche von den beim einfach stehengelassenen Wasser erhaltenen nicht wesentlich abweichen, wie ein Vergleich mit den auf Seite 73 unter I. *a)* Probe 1 angegebenen Versuchsresultaten ergibt.

	geschüttelt					stehen gelassen		
Nach	0,	3,	6,	10,	14,	20,	90,	120 Tagen
wurden	11·6,	9·7,	8·0,	7·4,	6·6,	6·0,	3·2,	2·3 CC.

der $^{1}/_{100}$ Norm. Chamäleonlösung für 100 CC. Wasser verbraucht.

Die an diesen beiden Reihen gemachten Beobachtungen liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass eine directe Oxydation, wie sie vielfach angenommen wird, bei der Selbstreinigung nicht stattfindet; man musste vielmehr an die zweite der oben erwähnten Ansichten von dem Wesen dieser Oxydationsvorgänge denken, an die Ansicht, nach welcher die spontane Reinigung ein vitaler Process sein sollte, namentlich wenn man die an der Luft gestandenen Wässer genauer betrachtete: sie waren zwar vollkommen klar geworden, aber am Boden der Gefässe hatten sich in Form eines braunen, grünen oder weissen Schlammes die verschiedensten Organismen abgesetzt. Es musste sich förmlich die Überzeugung aufdrängen, dass diese es seien, welche die Selbstreinigung bewirken. Dass dem wirklich so ist, zeigen

III. Versuche mit sterilisirtem Wasser.

Wenn es gelingt, in einem organisch verunreinigten Wasser alle Organismen und deren Keime zu tödten, und den Zutritt von Sporen aus der Luft vollkommen zu verhindern, so verändert sich ein solches Wasser nicht in Bezug auf seinen Gehalt an organischen Substanzen, an Ammoniak, Salpetersäure u. s. w., oder wenigstens nicht so weit, als die Fehlergrenzen einer gewöhnlichen Wasseranalyse reichen.

a) Wasser vom Hilmteich.

In einem geräumigen Kolben wurden circa $1^1/_2$ Liter Wasser zum lebhaften Sieden erhitzt und dann vorsichtig erkalten gelassen. Derselbe war vorher sammt dem Wasser gewogen und mit einem dichten Bausch Bruns'scher Watta verschlossen worden, ersteres desshalb, um die durch das Kochen herbeigeführte Concentration des Wassers vor dem Titriren wieder corrigiren zu können.

α) Die so behandelte Probe wurde 40 Tage mit Wattaverschluss stehen gelassen; der Chamäleonverbrauch betrug nun für 100 CC. Wasser noch immer 11·8 CC. (gegen 12·0 CC., welche beim frisch geschöpften Wasser erforderlich waren). Das abermals gekochte, gewogene und mit Wattaverschluss stehen gelassene Wasser verbrauchte nach weiteren 130 Tagen noch immer 11·8 CC. Chamäleonlösung, und hatte sich auch mit Bezug auf den Gehalt an Ammoniak, Salpeter- und salpetriger Säure nicht nachweisbar verändert.

β) In einer Zweiliterflasche wurde circa 1 Liter Wasser im Kochsalzbade unter Wattaverschluss gekocht, dieselbe nach sehr langsamem Erkalten mit einem wohl eingeschliffenen, bei 130° sterilisirten Glasstopfen verschlossen und nun 4 Wochen je 3mal wöchentlich jedesmal 8—10 Stunden wie beim Versuch II geschüttelt, endlich noch 4 Monate stehen gelassen. Beim vorsichtigen Öffnen der Flasche war keine Druckabnahme im Innern zu beobachten, und die Zusammensetzung des Wassers hatte sich (natürlich in Bezug auf das ursprüngliche Volumen) nicht geändert.

γ) Eine dritte Probe wurde wie unter α behandelt, aber nach dem Abkühlen mit etwas von dem von früher stehen gelassenen Wässern abgesetzten grünen und braunen Schlamme versetzt. Nach einigen Monaten war sehr lebhafte Algen-Vegetation eingetreten, der Chamäleonverbrauch war am Ende des Versuches (nach 170 Tagen) 3·4 CC., Ammoniak und salpetrige Säure waren nicht nachweisbar, dagegen Salpetersäure in einer Menge von 1·5 Theile in 100.000 Theilen Wasser gefunden.

Ebenso exact gelangen die Versuche mit

b) Cloakenwasser,

welches beim Stehenlassen an freier Luft das unter I *c)* beschriebene Verhalten zeigte. Mit diesem Wasser wurden am 27. Juli 1884 drei Kolben mit langem Halse, welch letzterer noch in ein dünnes knieförmig gebogenes Rohr ausgezogen war, beschickt, gewogen, der Inhalt zum heftigen Sieden gebracht, nach etwa 1 Stunde ein Theil des ausgezogenen Halses zum Glühen erhitzt, das offene Ende mittelst sterilisirtem Wattapfropf verschlossen und nun langsam erkalten gelassen, wobei also nur filtrirte, geglühte Luft in's Innere des Kolbens eindringen konnte. Bei der am 15. December ausgeführten Untersuchung zeigte sich wieder, dass das Wasser sich mit Bezug auf den Gehalt an organischer Substanz, an Ammoniak [1] und Salpetersäure absolut nicht verändert hatte.

IV. Verhalten der Wässer bei der Einwirkung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd.

Um zu sehen, ob vielleicht unter dem Einflusse von Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd, welchen Substanzen man ja auch eine besondere luftreinigende Wirkung zuzuschreiben geneigt ist, eine schnelle Selbstreinigung stattfindet, wurden folgende Versuche angestellt:

a) Ein Liter Bassinwasser (I *a)*, 1. Probe) wurde mit Ozon am Schüttelapparate behandelt. Man leitete zunächst einen trockenen Sauerstoffstrom durch eine Siemens'sche Röhre, liess den ozonisirten Sauerstoff zwei Waschapparate passiren, von denen der eine mit Lauge, der andere mit Wasser gefüllt war (welch letzteres zeitweise — aber immer mit negativem Erfolge — auf HNO_3 geprüft wurde) und führte das Gas endlich in die halb mit Wasser gefüllte Schüttelflasche. Kautschukröhren waren natürlich beim ganzen Apparate ausgeschlossen, alle Verbindungen wurden

---

[1] Selbstverständlich konnte der Ammoniak-Gehalt nicht der des ursprünglichen Wassers sein, da dasselbe beim Kochen alkalische Dämpfe abgab, aber er stimmte vollkommen mit dem einer Probe überein, die gleichzeitig mit dem zu sterilisirenden Wasser gekocht und sofort auf NH_3 geprüft worden war.

durch Glasschliffe oder Siegellack hergestellt. Nachdem man ein Paar Minuten Ozon eingeleitet hatte, wurde die mit einem sorgfältig eingeschliffenen Glasstopfen verschlossene Flasche bis zum Verschwinden der Ozonreaction geschüttelt. Dazu war anfangs nur kurze Zeit erforderlich, später mehrere Stunden, endlich Tage. Nach einer Woche war das Wasser im Vergleiche zu dem bloss stehen gelassenen und zu dem mit Luft geschüttelten auffallend klar und setzte auch keine Flocken beim Stehenlassen ab. Aber auch unter diesen, für die Oxydation alles direct oxydirbaren denkbar günstigsten Umständen, war kaum eine raschere Abnahme der organischen Substanz zu beobachten, als bei dem bloss der freien Luft ausgesetzten Wasser. Daher wurde nach 20 Tagen kein Ozon mehr eingeleitet, sondern das Wasser auch nur mehr stehen gelassen.

Die Verminderung der Oxydirbarkeit zeigen folgende, beim Titriren mit Chamäleonlösung (von dem stets angewandten Gehalt) notirten Zahlen. Für 100 CC. Wasser wurden verbraucht

	geschüttelt						stehen gelassen
nach	0,	3,	6,	10,	14,	20,	90 Tagen
	11·6,	8·7,	8·4,	6·8,	6·1,	5·0	4·0 CC.

b) Als das am 20. December 1883 geschöpfte Gartenbassinwasser (Probe 3, pag. 73) ebenso behandelt wurde, betrug der Verbrauch an Chamäleonlösung für 100 CC. Wasser

	geschüttelt			stehen gelassen	
nach	0,	9,	20,	40,	70 Tagen
	9·1,	5·2,	4·5,	4·1,	3·9 CC.

c) Ein Liter von dem am 15. December 1883 geschöpften Bassinwasser (Probe 2, pag. 73) wurde mit 100 CC. käuflichem (von Schuchardt bezogenem) Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Nach mehrtägigem Stehen war das Wasser vollkommen farb- und geruchlos geworden. Um es mit Chamäleon titriren zu können, wurde das Wasserstoffsuperoxyd vor dem Zusatz des Permanganats durch gelindes Erwärmen mit etwas Kalilauge und Kupfersulphatlösung zerstört. Die erhaltenen Zahlen sind aber von untergeordnetem Werthe, weil man einwenden kann, es seien

die organischen Verunreinigungen nicht direct durch das H_2O_2, sondern erst durch den bei der nothwendigen Zerstörung desselben (mittelst des CuO_2H_2) frei gewordenen Sauerstoff oxydirt worden.

Für 100 CC. Wasser wurden verbraucht

nach 12, 30 Tagen
5·0, 2·0 CC. Chamäleonlösung.

Diese wenigen Versuche zeigen, dass die organischen Substanzen durch Ozon oder Wasserstoffsuperoxyd wohl — wie zu erwarten war — zerstört werden, aber doch viel langsamer, als man nach den sonstigen energischen Reactionen dieser Körper glauben könnte; namentlich ist bemerkenswerth, dass die Oxydirbarkeit der mit Ozon behandelten Wässer kaum schneller abnahm, als jene der bloss sich selbst überlassenen.

Wenn wir nun nochmals auf die Versuchsreihen I, II und III (Verhalten der Wässer beim Stehen an der Luft, beim Schütteln mit Luft, Verhalten sterilisirter Wässer) zurückblicken, so erkennen wir, dass eine Selbstreinigung, eine Veränderung der in einem Wasser enthaltenen organischen und anorganischen Verunreinigungen nur dort eingetreten ist, wo dasselbe nicht durch Kochen sterilisirt und beim Aufbewahren gegen das Eindringen von Keimen geschützt worden war; wenn dagegen ein sterilisirtes Wasser nachträglich der Luft frei ausgesetzt, oder durch gewöhnliches Wasser inficirt wird (Vers. III *a)*, *γ*, pag. 88), so erleidet es ganz dieselben Veränderungen, wie die an der Luft stehen gelassenen Wässer: die Oxydirbarkeit und der NH_3-Gehalt nehmen ab und salpetrige, beziehungsweise Salpetersäure werden gebildet. Also dort, wo die Entwicklung von Organismen unmöglich gemacht wird, dort ist auch eine Selbstreinigung unmöglich; umgekehrt ist daraus zu schliessen, dass diese von jener abhängig ist.

Dass sich die nicht sterilisirten, geschüttelten Wässer ähnlich wie die nicht geschüttelten verhalten haben, widerspricht dieser Erklärung nicht. Horwarth hat allerdings gezeigt,[1] dass

[1] J. B. f. Thierchemie, 8, 380.

durch eine heftige und verhältnissmässig lange (48 Stunden) andauernde Schüttelbewegung Bacterien die Entwicklungsfähigkeit benommen werden kann, aber bei unseren Versuchen wurde das Schütteln nach 6 — 8 Stunden immer wieder bis zum nächsten Tage unterbrochen, wobei die betreffenden Organismen ihre Lebensthätigkeit gewiss ungestört fortsetzen konnten.

Eine directe Oxydation durch den Luftsauerstoff findet bestimmt nicht statt; Ozon und Wasserstoffhyperoxyd mögen bei dem sich im Haushalte der Natur abspielenden Reinigungsprozess vielleicht mitwirken, jedenfalls spielen sie aber nur eine untergeordnete Rolle.

Auf die Natur jener Organismen einzugehen, lag dieser Arbeit gänzlich ferne, und sicherlich ist es auch nicht die eine oder die andere Species, welche die Selbstreinigung bewirkt, sondern es dürfte je nach dem Grade der Verunreinigung, vielleicht nach Temperatur und Luftzutritt, nach schneller oder geringerer Strömung und vielen anderen Umständen die Art dieser Lebewesen wechseln, wie man einen solchen Wechsel auch schon vielfach in einem und demselben Wasserlaufe in den verschiedenen Stadien seiner Verunreinigung beobachtet hat. Immer handelt es sich hiebei doch nur um die Überführung von hoch zusammengesetzten Verbindungen in immer einfachere, mit einem Worte um die Mineralisirung oder eine Art von Fäulniss der organischen Substanz.

Dadurch ist aber auch die spontane Reinigung des Wassers in den offenen Flussläufen mit der Reinigung im Boden in Zusammenhang gebracht, für welch' letztere Schlösing und Müntz bekanntlich gezeigt haben, dass die Bildung der Salpetersäure nur unter Mitwirkung von Organismen zustande kommt.

So erscheint die ganze Frage von der Selbstreinigung dem Gebiete der rein chemischen Forschung entrückt, denn nun wird es sich vorzugsweise darum handeln, die Natur und die Lebensbedingungen jener Organismen, soferne sie nicht schon bekannt sind,[1] kennen zu lernen.

---

[1] Vergl. z. B. Z. f. anal. Ch. Bd. **16**, p. 59.

Nachschrift.

Diese Arbeit war vollkommen abgeschlossen und eben druckfertig, als mir das Werk „Reinigung und Entwässerung Berlins" zugänglich wurde, bei dessen Durchsicht ich mich über eine in Hulwa's Abhandlung (cit. pag. 68) mittelst Fussnote angedeutete, aber nicht citirte Äusserung Alex. Müller's — nach welcher die Selbstreinigung unter Mitwirkung von Organismen stattfinden sollte — näher informiren konnte. Müller hat in dieser Frage viele Versuchsreihen theils mit Spüljauche, theils mit auf andere Art verunreinigten Wässern angestellt, und aus seinen Beobachtungen und Erfahrungen, die er ausserordentlich geistreich zu deuten wusste, wesentlich dieselben Schlüsse gezogen, wie sie oben angeführt worden sind.

Dass ich mir trotzdem erlaube, meine kleinen Beiträge zu diesem Thema der Öffentlichkeit zu übergeben, mag durch Folgendes gerechtfertigt erscheinen:

1. Meine Arbeit weicht in Bezug auf Methoden und Versuchsanordnung sehr von jenen Müller's ab; Versuche mit durch Hitze sterilisirten oder absichtlich zu diesem Zwecke auf andere Art desinficirten Wässern, ebenso Schüttelversuche oder auch Versuche mit Ozon und H_2O_2 habe ich dort z. B. nicht gefunden, und so können diese Zeilen vielleicht doch geeignet erscheinen, zu der überaus interessanten Frage von der Selbstreinigung, welche voraussichtlich noch manch' eingehende Bearbeitung und viel mehr Aufmerksamkeit erfordern wird, als ihr bisher zutheil geworden, einen weiteren Beitrag zu liefern.

2. Ausserdem aber sind Müller's Arbeiten und deren Ergebnisse in keiner grösseren deutschen chemischen Zeitschrift veröffentlicht oder auch nur referirt worden (vgl. Ber. d. D. chem. Ges., Jahresbericht üb. d. Fortschr. d. Ch., Chem. Centralbl., Wagner's Jahresbericht), ferner auch nicht in Muspratt's Chemie (Kerl und Stohmann), nicht in Ferd. Fischer's Technologie des Wassers, und namentlich nicht in Wolffhügel's Wasserversorgung (Pettenkofer's Handbuch der Hygiene)

erwähnt; es musste also auch angenommen werden, dass sie ebensowenig allgemein bekannt als gewürdigt werden, wie sie es wohl verdienten. Schon deshalb erscheint es mindestens wünschenswert, in einem chemischen Journal darauf hinzuweisen.

Müller hat seine Versuche schon in den Jahren 1869 und 1870 ausgeführt und Manches darüber — wie ich leider auch erst zu spät entdeckt habe — in den „Landwirthschaftlichen Versuchsstationen“ (herausg. v. Friedrich Nobbe) mitgetheilt. Namentlich hat sich dieser Forscher im XVI. Bd. p. 263 ff. (1873) und im XX. Bd. p. 391 (1877) so klar und deutlich über die Selbstreinigung als einen vitalen Prozess ausgesprochen, dass es schwer begreiflich erscheint, wie eine solche, damals doch mehr oder weniger neue Idee von so vielen Seiten gänzlich ignorirt werden konnte.
